

PCT/JP 2004/015838

02.11.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

REC'D 23 DEC 2004

WIPO

PCT

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 2 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 6 7 8 2 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 6 7 8 2 0]

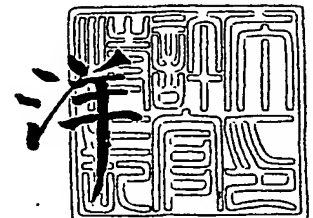
出 願 人 株式会社イデアルスター
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 1 2 3 9 1

【書類名】 特許願
【整理番号】 IDEAL0041
【提出日】 平成15年10月28日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 8/00
【発明者】
 【住所又は居所】 宮城県仙台市泉区虹の丘4丁目11番地の12
 【氏名】 笠間 泰彦
【発明者】
 【住所又は居所】 宮城県仙台市泉区住吉台東5丁目13-18
 【氏名】 表 研次
【特許出願人】
 【識別番号】 502344178
 【氏名又は名称】 株式会社イデアルスター
【代理人】
 【識別番号】 100088096
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 福森 久夫
 【電話番号】 03-3261-0690
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 007467
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0213743

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

電気陰性度が 3 以上の原子を内包するフラレン分子をプロトン解離性の基により化学修飾した内包フラレン誘導体。

【請求項 2】

前記フラレン分子が、 C_n ($n=60\sim84$) であることを特徴とする請求項 1 項記載の内包フラレン誘導体。

【請求項 3】

前記電気陰性度が 3 以上の原子が、F、O、Cl、または N であることを特徴とする請求項 1 乃至 2 のいずれか 1 項記載の内包フラレン誘導体。

【請求項 4】

前記プロトン解離性の基が、-OH、-OS $_3$ H、-COOH、-SO $_3$ H、及び、-OP $_2$ (OH) $_2$ の群より選ばれた基であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の内包フラレン誘導体。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の内包フラレン誘導体からなるプロトン伝導体。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の内包フラレン誘導体を芳香族基を介して互いに結合した重合化内包フラレン誘導体からなるプロトン伝導体。

【請求項 7】

フラレン分子に電気陰性度が 1 以下の原子を内包した内包フラレンからなるプロトン伝導体。

【請求項 8】

前記フラレン分子が、 C_n ($n=60\sim84$) であることを特徴とする請求項 7 項記載のプロトン伝導体。

【請求項 9】

前記電気陰性度が 1 以下の原子が、Cs、Rb、K、Ba、Na、Sr、Ca、または Li であることを特徴とする請求項 7 乃至 8 のいずれか 1 項記載のプロトン伝導体。

【請求項 10】

請求項 7 乃至 9 のいずれか 1 項記載の内包フラレンを芳香族基を介して互いに結合した重合化内包フラレンからなるプロトン伝導体。

【請求項 11】

燃料電極と、請求項 5 乃至 10 のいずれか 1 項記載のプロトン伝導体を含む電解質膜と、空気電極を積層して構成される固体高分子型燃料電池。

【請求項 12】

水素を燃料とすることを特徴とする請求項 11 記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項 13】

炭化水素化合物を燃料とすることを特徴とする請求項 11 記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項 14】

前記炭化水素化合物がメタノールであることを特徴とする請求項 11 記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項 15】

F、O、Cl、または N を内包した C_n ($n=60\sim84$) からなる内包フラレンをハロゲン原子と反応させてハロゲン化内包フラレンを生成し、前記ハロゲン化内包フラレンと水酸化物又は亜硫酸塩とを反応させる工程を経て、前記内包フラレンを構成する炭素原子にプロトン解離性の基を導入することを特徴とするプロトン伝導体の製造方法。

【請求項 16】

F、O、Cl、または N を内包した C_n ($n=60\sim84$) からなる内包フラレンをハロゲン原子と反応させてハロゲン化内包フラレンを生成し、前記ハロゲン化内包フラレンと芳香族化合物との置換反応を経て、前記内包フラレン分子を構成する炭素原子に芳香族基を導入

することを特徴とするプロトン伝導体の製造方法。

【請求項 17】

Cs、Rb、K、Ba、Na、Sr、Ca、またはLiを内包したCn($n=60\sim 84$)からなる内包フラーレンをハロゲン原子と反応させてハロゲン化内包フラーレンを生成し、前記ハロゲン化内包フラーレンと芳香族化合物との置換反応を経て、前記内包フラーレン分子を構成する炭素原子に芳香族基を導入することを特徴とするプロトン伝導体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】内包フラーレン誘導体、プロトン伝導体、プロトン伝導体の製造方法、及び、固体高分子型燃料電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素、またはメタノールなどの炭化水素化合物を燃料として用いる固体高分子型燃料電池、固体高分子型燃料電池に使用する電解質膜を構成するプロトン伝導体、及びプロトン伝導体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

【特許文献1】特開2002-216803

【特許文献2】特開2002-193861

【非特許文献1】別冊日経サイエンス138「ここまで来たナノテク」p.31

【非特許文献2】Paul R. Birkett et al., Nature 1992, 357, 479

【0003】

資源枯渇や大気汚染などの問題を抱える石油エネルギーに代わるクリーンなエネルギー源として、太陽電池や風力発電などの代替エネルギーの利用が進められている。しかし、これらの発電方式だけでは電気エネルギーを直接保存することができないため、発電した電気で水を電気分解し水素を発生させ、燃料電池を用い必要な時に水素を燃料として発電を行う方式が次世代のエネルギー供給方式として期待され、電気自動車、家庭用発電装置、携帯機器向け小型燃料電池などの応用分野で研究開発が進められている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

燃料電池を構成する電解質膜は、水素イオン（プロトン）を負極（アノード）から正極（カソード）に伝導する物質からなり、電極材料とともに燃料電池の性能向上にとって重要な材料である。現在、実用化されているフッ素樹脂系の膜からなる電解質膜に対し、籠状炭素クラスターであるフラーレンからなる電解質膜は、加湿が不要、電解質膜の薄膜化が可能、動作温度範囲が広いなどの特徴を持ち、開発が進められているが、フッ素樹脂系の膜に比べプロトンの伝導率が2桁ほど低く、電池の内部抵抗が大きくなるため、大電流を取り出す時に起電力が低下するという問題があった。（非特許文献1）

【0005】

図7 (a)及び(b)は、従来の空のフラーレンをプロトン解離性基で化学修飾したフラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。(a)は、たとえば、60個の炭素原子が籠状に結合したC₆₀に対し、プロトン解離性基として、たとえば、OHで化学修飾したフラーレン誘導体であり、便宜上、フラーレン分子は円で表示するものとする。(b)は、(a)に示すフラーレン誘導体からなるプロトン伝導体（電解質膜）である。（特許文献1）

【0006】

図8 (a)乃至(d)は、図7に示す従来のフラーレン誘導体によるプロトン伝導を説明するための図である。図8において、燃料電池は、アノードとカソードの間に電解質膜を配置して構成され、アノード側に水素を供給し、カソード側に酸素、あるいは酸素を含む空気を供給する。アノード側では、水素がアノードにおける触媒の作用によりプロトンに変化し、カソード側では、酸素がプロトンと結合して水に変化するという反応が進行する。そのため、アノード側のプロトン濃度が増加し、カソード側のプロトン濃度が減少するため、電解質膜にプロトン伝導性がある場合には、拡散によるアノードからカソードへのプロトンの移動が起きる。しかし、図7 (b)に示すように、従来の空のフラーレンにOH基を付加したプロトン伝導体では、プロトン解離性基を構成する水素原子が正イオンになると、酸素原子が負電荷を持つため、プロトンと酸素原子の負電荷の間に引力が働き、プロトンが解離しにくくなり、そのためプロトン伝導度が十分高くないという問題があった。

【0007】

図9(a)、(b)は、従来の空のフラーレンをプロトン解離性基と電子吸引性基で化学修飾したフラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。電子吸引性基は、図9においては、-Zで表されているが、具体的には、たとえば、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{COOR}$ などが用いられる。(特許文献1)

【0008】

図9に示す電子吸引性基を付加したフラーレン誘導体からなるプロトン伝導体では、プロトン解離性基における水素原子がプロトンになる時に、水素原子の電子が、電子吸引性基に吸引されるため、プロトンは解離しやすくなるが、解離したプロトンが電子吸引性基の負電荷による引力を受けるため、プロトンの移動度が十分大きくなり、そのため、プロトン伝導度が高くなり、という問題があった。

【課題を解決するための手段】

【0009】

燃料電池の電解質膜を構成するプロトン伝導体として、電気陰性度が3以上の原子を内包したフラーレンをプロトン解離性基で化学修飾したフラーレン誘導体、あるいは、電気陰性度が1以下の原子を内包したフラーレンからなるフラーレン誘導体を用いることにした。

【発明の効果】

【0010】

電気陰性度が3以上の原子を内包したフラーレンをプロトン解離性基で化学修飾したフラーレン誘導体は、内包原子がプロトン解離性基から電子を吸引するためプロトンが解離しやすく、負電荷となった内包原子がフラーレンの籠の中に閉じ込められているため、プロトンに対する引力が小さい。そのため、解離したプロトンが自由に電解質膜の中を移動でき、電解質膜のプロトン伝導度が向上する。

【0011】

また、電気陰性度が1以下の原子を内包したフラーレンからなるフラーレン誘導体では、内包原子がフラーレンの籠に対し電子を与えて正イオンになる。フラーレンの籠は受け取った電子により負に帯電するが、電子が特定の炭素原子に局在しないために、フラーレンの籠はプロトンに対し、比較的弱い引力を作用させる。そのため、プロトンはフラーレン誘導体が密に詰まった電解質膜の中を小さい熱エネルギーで自由に移動できる。そのため、電解質膜のプロトン伝導度が向上する。そのため、本発明のフラーレン誘導体による電解質膜は、フッ素樹脂系の膜からなる電解質膜に比べ、加湿が不要、電解質膜の薄膜化が可能、動作温度範囲が広いという特徴を持つだけでなく、プロトンの伝導度が高いので燃料電池の内部抵抗が小さく、大電流を取り出しても起電力の低下が小さいという効果がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

図3(a)及び(b)は、本発明の電気陰性度が1以下の原子を内包する内包フラーレンからなるプロトン伝導体を説明するための図である。(a)は、電気陰性度が1以下の原子として、たとえば、アルカリ金属であるNaを内包した C_{60} の分子構造を示す図であり、籠状の C_{60} 分子の中に黒丸で示すNaが内包されている。便宜上、円で表した C_{60} の中に黒丸で表したNaが入った記号で表示することにする。フラーレン分子は、電気陰性度が1以下の原子からは容易に電子を奪い、電気陰性度が3以上の原子に対しては容易に電子を与える性質があることが知られている。従って、内包原子であるNaは、電気陰性度が小さいので、 C_{60} に電子を与えて正に帯電し、 C_{60} は奪った電子により負に帯電し、負電荷は C_{60} を構成する炭素原子の中で特定の原子に局在することなく、籠状の C_{60} 上に比較的広い範囲で存在する。

【0013】

図3(b)は、Na内包フラーレンが密に詰まった材料からなる電解質膜である。

【0014】

図4(a)乃至(d)は、本発明のNa内包フラーレンによるプロトン伝導を説明するための図である。図4において、燃料電池は、アノードとカソードの間に電解質膜を配置して構成され、アノード側に水素を供給し、カソード側に酸素、あるいは酸素を含む空気を供給する。アノード側では、水素がアノードにおける触媒的作用によりプロトンに変化し、カソード側では、酸素がプロトンと結合して水に変化するという反応が進行する。そのため、アノード側のプロトン濃度が増加し、カソード側のプロトン濃度が減少するため、拡散によるアノードからカソードへのプロトンの移動が起きる。電解質中を移動するプロトンは、内包フラーレンの籠上の負電荷に付着するが、プロトンとフラーレン籠の負電荷の引力が弱いため、プロトンは容易に近傍のフラーレン籠に移動することができる。そのため、本発明のフラーレン誘導体による電解質膜は、プロトンの伝導度が高い。

【実施例】

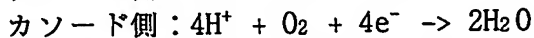
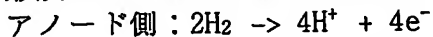
【0015】

(水素直接型燃料電池の発電原理)

図1は、固体高分子型燃料電池の単セル構造を示す斜視図である。プロトン伝導性の高分子電解質膜4を、多孔質支持体2とアノード触媒3からなるアノード電極、及び、多孔質支持体6とカソード触媒5からなるカソード電極により挟んで、さらに、セパレータ1、7により多孔質支持体2、6を挟んで、燃料電池の単セルを構成する。燃料電池の理論的な起電力は1.23Vであり、より高い電圧を取り出す必要がある場合には、単セルを積層した燃料電池が使用される。電極には、白金などの貴金属電極触媒を高分散したカーボン担体を多孔質支持体表面にコーティングしたものをを用いる。

【0016】

図2は、水素直接型の固体高分子型燃料電池の発電方式を説明するための図である。アノード側のセパレータに形成された溝部を通して水素を流し、カソード側のセパレータに形成された溝部を通して酸素、あるいは酸素を含む空気を流すと、次の反応が起こる。



アノード側で発生したプロトンは、プロトン伝導性の電解質膜を通してカソード側に移動し、同時にアノード側で発生した電子は、外部の回路を通してカソード側に流れる。

【0017】

(本発明のプロトン伝導体の第一実施例)

本発明の電気陰性度が1以下の原子を内包したフラーレンによるプロトン伝導体の具体例としては、Na内包C₆₀を使用した例について、すでに説明を行ったが、他の電気陰性度が1以下の原子、例えば、Cs、Rb、K、Ba、Sr、Ca、またはLiを内包した内包フラーレンについても、Na内包の場合と同様に、プロトン伝導度が向上するという効果が得られる。また、フラーレン分子に関しても、C₆₀に限らず、他のフラーレン分子C_n(n=70~84)を用いた場合でもC₆₀と同様の効果が得られる。

【0018】

(本発明のプロトン伝導体の第二実施例)

図5(a)及び(b)は、本発明の電気陰性度が3以上の原子を内包する内包フラーレンをプロトン解離性基で化学修飾したフラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。(a)は、電気陰性度が3以上の原子として、たとえば、Fを内包したC₆₀を2個の-OHで化学修飾した分子の構造を示す図であり、籠状のC₆₀分子の中に白丸で示すFが内包されている。便宜上、円で表したC₆₀の中に白丸で表したFが入った記号で表示することにする。内包原子であるFは、電気陰性度が大きいので、-OHの水素原子から電子を奪い負に帯電し、水素原子は電子を奪われてプロトンになる。

【0019】

図5(b)は、F内包フラーレンが密に詰まった材料からなる電解質膜である。

【0020】

図6(a)乃至(d)は、本発明のプロトン解離性基により化学修飾したF内包フラーレンによるプロトン伝導を説明するための図である。図6において、燃料電池は、アノードとカ

ソードの間に電解質膜を配置して構成され、アノード側に水素を供給し、カソード側に酸素、あるいは酸素を含む空気を供給する。アノード側では、水素がアノードにおける触媒の作用によりプロトンに変化し、カソード側では、酸素がプロトンと結合して水に変化するという反応が進行する。そのため、アノード側のプロトン濃度が増加し、カソード側のプロトン濃度が減少するため、拡散によるアノードからカソードへのプロトンの移動が起きる。

【0021】

電解質膜を構成するフラーレン誘導体は、それぞれ、解離しやすいプロトンを持っている。カソードに近いフラーレン誘導体からプロトンが消費され、プロトンを奪われたフラーレン誘導体には、近接するフラーレン誘導体からプロトンが供給されるので、アノード側からカソード側へのプロトンの移動が生じる。プロトンに引力を及ぼし、プロトンの移動を妨げる負電荷は、フラーレンの籠の中に閉じ込められているので、プロトンに対し、強い引力を作用させることはない。そのため、本発明の電気陰性度が3以上の原子を内包する内包フラーレンをプロトン解離性基で化学修飾したフラーレン誘導体による電解質膜も、プロトンの伝導度を高くすることができる。

【0022】

本発明の電気陰性度が3以上の原子を内包したフラーレンをプロトン解離性基により化学修飾したフラーレン誘導体によるプロトン伝導体の具体例としては、F内包C₆₀(OH)₂を使用した例について説明を行ったが、他の電気陰性度が3以上の原子、例えば、O、Cl、またはNを内包した内包フラーレンについても、F内包の場合と同様に、プロトン伝導度が向上するという効果が得られる。また、フラーレン分子に関しても、C₆₀に限らず、他のフラーレン分子C_n(n=70~84)を用いた場合でもC₆₀と同様の効果が得られる。さらに、プロトン解離性基については、-OHに限らず、-OH、-OSO₃H、-COOH、-SO₃H、及び、-OPO(OH)₂を用いても、プロトン伝導度向上の効果が得られる。

【0023】

(本発明のプロトン伝導体の第三実施例)

プロトン伝導体として機能するフラーレン誘導体としては、密に詰まった固体構造を有することがプロトンの伝導にとっては好ましい。図10(a)は、2個のベンゼン環からなる芳香族基により、本発明の電気陰性度が1以下の原子を内包する内包フラーレンを互いに結合した重合化内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図であり、(b)は、本発明のプロトン解離性基で化学修飾した電気陰性度が3以上の原子を内包する内包フラーレンを、2個のベンゼン環からなる芳香族基により、互いに結合した重合化内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。重合化内包フラーレンの製造方法は、最初に、内包フラーレンとハロゲン原子の反応によりハロゲン化内包フラーレンを製造する。例えば、Na内包フラーレンと臭素を四塩化炭素中で反応させて、臭化内包フラーレンを生成する。生成した臭化内包フラーレンを、ルイス酸触媒の存在下、一般式 $Ar^1-(CH_2)_n-Ar^2$ (但し、nは0~5から選ばれる整数であり、Ar¹及びAr²は互いに同一の、もしくは、異なる置換又は無置換のアリール基である。)

で表される芳香族基と置換反応させることにより、内包フラーレンを構成する炭素原子を芳香族基で結合した重合化内包フラーレン誘導体を生成する。(特許文献2)

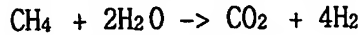
【0024】

なお、図10(a)及び(b)では、内包フラーレン誘導体が二次元的に結合した重合化内包フラーレン誘導体が表示されているが、実際の重合化内包フラーレン誘導体は三次元的に内包フラーレンが結合されている。重合化せずに密に形成した内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体に比べ、重合化内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体は、フラーレン分子間を芳香族基で結合して重合体化しているので、プロトン伝導の移送サイトの位置及び個数を良好に制御しつつ、より機械的強度の強い薄膜を作製することが可能である。

【0025】

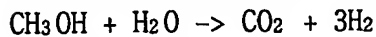
(他方式の燃料電池の発電原理)

図 11 (a) は、改質メタン型の固体高分子型燃料電池の発電方式を説明するための図である。燃料電池の燃料としては、水素以外にもメタンなどの炭化水素ガスを燃料とする燃料電池が知られている。改良メタン型の燃料電池においては、改質器を使用して以下の反応によりメタンから水素を取り出している。



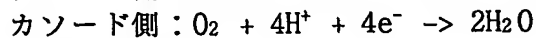
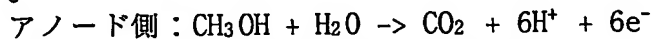
【0026】

図 11 (b) は、改質メタノール型の固体高分子型燃料電池の発電方式を説明するための図である。メタノールは液体であるため、気体である水素にくらべエネルギー密度が大きく、貯蔵が容易である。メタノールから改質器を使用して水素を取り出し、水素直接型燃料電池に供給する発電方式も知られている。改質器において、以下の反応によりメタノールから水素を取り出している。



【0027】

図 11 (c) は、ダイレクトメタノール型の固体高分子型燃料電池の発電方式を説明するための図である。メタノール改質型燃料電池は、改質器の分だけ燃料電池が大きくなるため、電池用スペースに限りがある車載用、携帯機器用の燃料電池では、不利である。そのため、メタノールを直接燃料として用いるダイレクトメタノール型燃料電池 (DMFC) の開発も進んでいる。ダイレクトメタノール型燃料電池の各電極での反応は以下の通りである。



【0028】

以上のように、燃料電池には、水素直接型以外にも、さまざまな燃料を使用する燃料電池があるが、本発明のプロトン伝導体からなる電解質膜をいずれの方式の燃料電池に使用した場合でも、電解質膜において起きているのはプロトンの移動であるため、水素直接型燃料電池において得られる効果が他の方式の燃料電池でも得られることは明らかである。

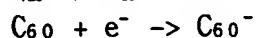
【0029】

(内包フラーレンの製造方法の第一実施例)

フラーレンに電気陰性度が 1 以下の原子として、例えば、アルカリ金属を内包する内包フラーレンの製造方法としては、真空室中で加熱したホットプレートに対し金属蒸気を噴射して接触電離プラズマを発生させ、発生した金属プラズマ流にフラーレン蒸気を噴射し、プラズマ流の下流に配置した堆積基板に内包フラーレンを堆積させる方法が知られている。

【0030】

プラズマを利用した内包フラーレンの製造装置は、図 12 に示すように、真空容器と、内包対象原子のプラズマ流を形成するための手段と、プラズマ流にフラーレンを導入するための手段と、プラズマ流の下流に配置した堆積基板 17 とを有している。アルカリ金属のプラズマ流の形成手段は、ホットプレート 13 とアルカリ金属の蒸発用オープン 14 とから構成されている。蒸発オープン 14 から内包対象原子であるアルカリ金属を噴射すると、接触電離によってプラズマが生成する。生成したプラズマは電磁コイル 12 により形成された均一磁場 ($B=2\sim 7\text{kG}$) に沿って真空容器 11 内の軸方向に閉じ込められ、ホットプレート 13 から堆積基板 17 に向かって流れるプラズマ流となる。フラーレンを導入するための手段は、フラーレン昇華用オープン 15、再昇華円筒 16 とから構成されている。再昇華円筒 16 において、フラーレン昇華用オープン 15 から昇華した C_{60} などのフラーレン蒸気をプラズマ流に噴射すると、電子親和力が大きい C_{60} にプラズマ流を構成する電子が付着して C_{60} の負イオンが発生する。その結果、アルカリ金属として、例えば、ナトリウムを用いた場合に、



の反応により、プラズマ流は、アルカリ金属正イオン、フラーレン負イオン、及び、残留電子が混在するプラズマ流となる。このようなプラズマ流の下流に堆積基板 17 を配置し、堆積基板 17 に正のバイアス電圧を印加すると、質量の小さいアルカリ金属正イオンが減速され、質量の大きいフラーレン負イオンが加速されることでアルカリ金属正イオンとフラーレン負イオンの相互作用が大きくなり、内包化が起こりやすくなり、堆積基板上に内包フラーレンが堆積する。

【0031】

(内包フラーレンの製造方法の第二実施例)

フラーレンに電気陰性度が 3 以上の原子として、例えば、フッ素を内包する内包フラーレンの製造方法としては、真空室中に CF_4 などの原料ガスを導入し、真空室周囲に配置した高周波誘導コイル 24 に交流電流を流すことにより、前記原料ガスを構成する粒子を励起し、 CF_3^+ 、 F^- などのイオンや電子からなるプラズマを発生させる高周波誘導プラズマ方式が知られている。

【0032】

生成したプラズマは電磁コイル 22 により形成された均一磁場 ($B = 2 \sim 7 \text{ kG}$) に沿って真空容器 21 内の軸方向に閉じ込められ、プラズマ発生部から堆積基板 27 に向かって流れるプラズマ流となる。プラズマ流が通るグリッド電極 30 に正のバイアス電圧を印加することにより、電子やフッ素イオンなどの負電荷のみを選択的に通過させる。また、グリッド電極により加速された電子は 10eV 以上のエネルギーを持ち、フラーレン昇華用オーブン 25 から噴射されるフラーレン分子に衝突することにより、フラーレン分子から電子を奪うことでフラーレンの正イオン C_{60}^+ を発生させる。プラズマを構成する C_{60}^+ と F^- は反応してフッ素内包フラーレンとなり堆積基板 27 上に堆積する。

【0033】

(内包フラーレンにプロトン解離性基を付加する方法)

プロトン解離性基として、たとえば、 $-\text{OH}$ をフッ素内包フラーレンに付加する方法としては、非特許文献 2 を参考にして行った。フッ素内包フラーレンと臭素を四塩化炭素中で反応させて、臭化内包フラーレンを生成した。得られた臭化内包フラーレンを *o*-ジクロロベンゼンにルイス酸触媒として AlCl_3 を添加した不活性な溶媒中、室温下で水酸化物 (NaOH) と反応させて、 $\text{F} @ \text{C}_{60}(\text{OH})_2$ を生成した。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図 1】 固体高分子型燃料電池の単セル構造を示す斜視図である。

【図 2】 水素直接型の固体高分子型燃料電池の発電方式を説明するための図である。

【図 3】 (a) 及び (b) は、本発明の電気陰性度が 1 以下の原子を内包する内包フラーレンからなるプロトン伝導体を説明するための図である。

【図 4】 (a) 乃至 (d) は、本発明の電気陰性度が 1 以下の原子を内包する内包フラーレンによるプロトン伝導を説明するための図である。

【図 5】 (a) 及び (b) は、本発明の電気陰性度が 3 以上の原子を内包する内包フラーレンをプロトン解離性基で化学修飾した内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。

【図 6】 (a) 乃至 (d) は、本発明の電気陰性度が 3 以上の原子を内包する内包フラーレンをプロトン解離性基で化学修飾した内包フラーレン誘導体によるプロトン伝導を説明するための図である。

【図 7】 (a) 及び (b) は、従来の空のフラーレンをプロトン解離性基で化学修飾したフラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。

【図 8】 (a) 乃至 (d) は、従来の空のフラーレンをプロトン解離性基で化学修飾したフラーレン誘導体によるプロトン伝導を説明するための図である。

【図 9】 (a) 及び (b) は、従来の空のフラーレンをプロトン解離性基と電子吸引性基で化学修飾したフラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。

【図 10】 (a) は、本発明の電気陰性度が 1 以下の原子を内包する内包フラーレンを

芳香族基を介して互いに結合した重合化内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。(b)は、本発明の電気陰性度が3以上の原子を内包する内包フラーレンをプロトン解離性基で化学修飾し、さらに、芳香族基を介して互いに結合した重合化内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。

【図11】(a)乃至(c)は、それぞれ、改質メタン型、改質メタノール型、ダイレクトメタノール型の固体高分子型燃料電池の発電方式を説明するための図である。

【図12】(a)は、接触電離プラズマ方式の内包フラーレン製造装置の断面図であり、(b)は、高周波誘導プラズマ方式の内包フラーレン製造装置の断面図である。

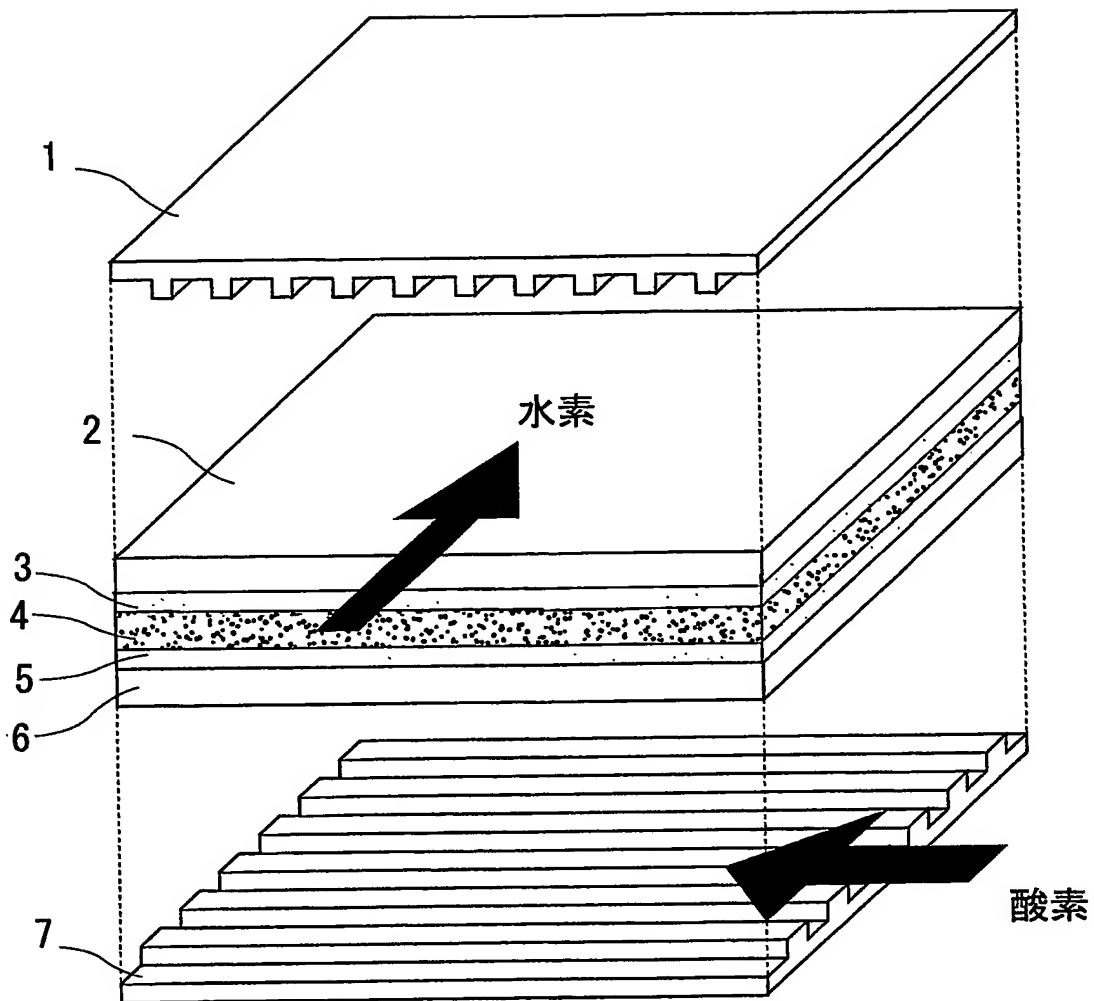
【符号の説明】

【0035】

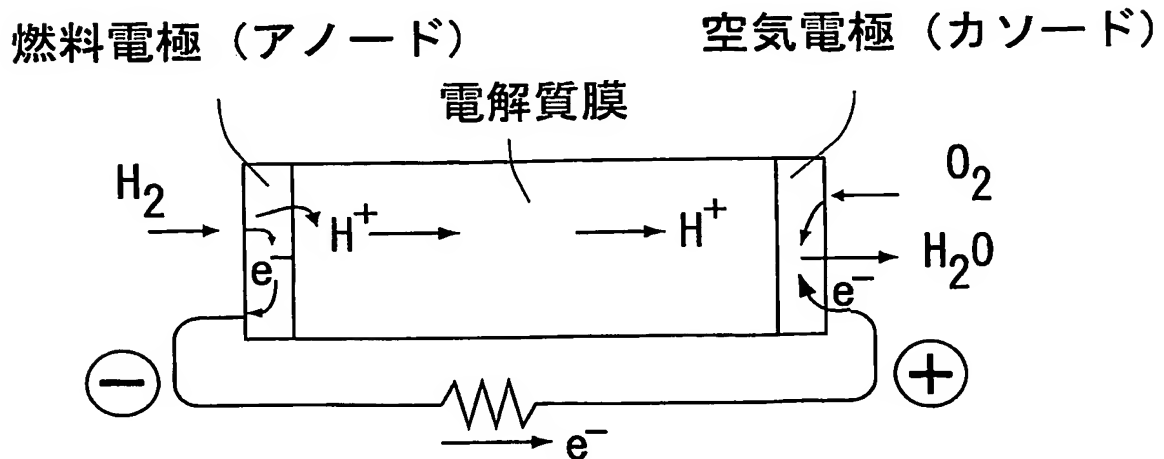
- 1、7 セパレータ
- 2、6 多孔質支持体
- 3 アノード触媒
- 4 高分子電解質膜
- 5 カソード触媒
- 11、21 内包フラーレン製造装置
- 12、22 電磁コイル
- 13 ホットプレート
- 14 内包原子蒸発用オープン
- 15、25 フラーレン昇華用オープン
- 16、26 再昇華用円筒
- 17、27 堆積基板
- 18、19、28、29 真空ポンプ
- 23 内包原子ガス導入管
- 24 高周波誘導コイル
- 30 グリッド電極

【書類名】 図面

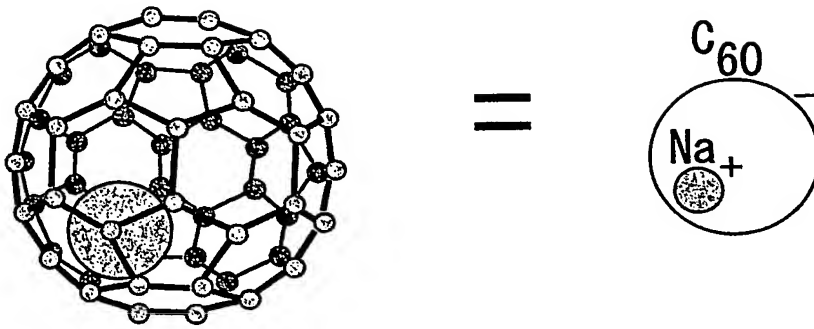
【図 1】



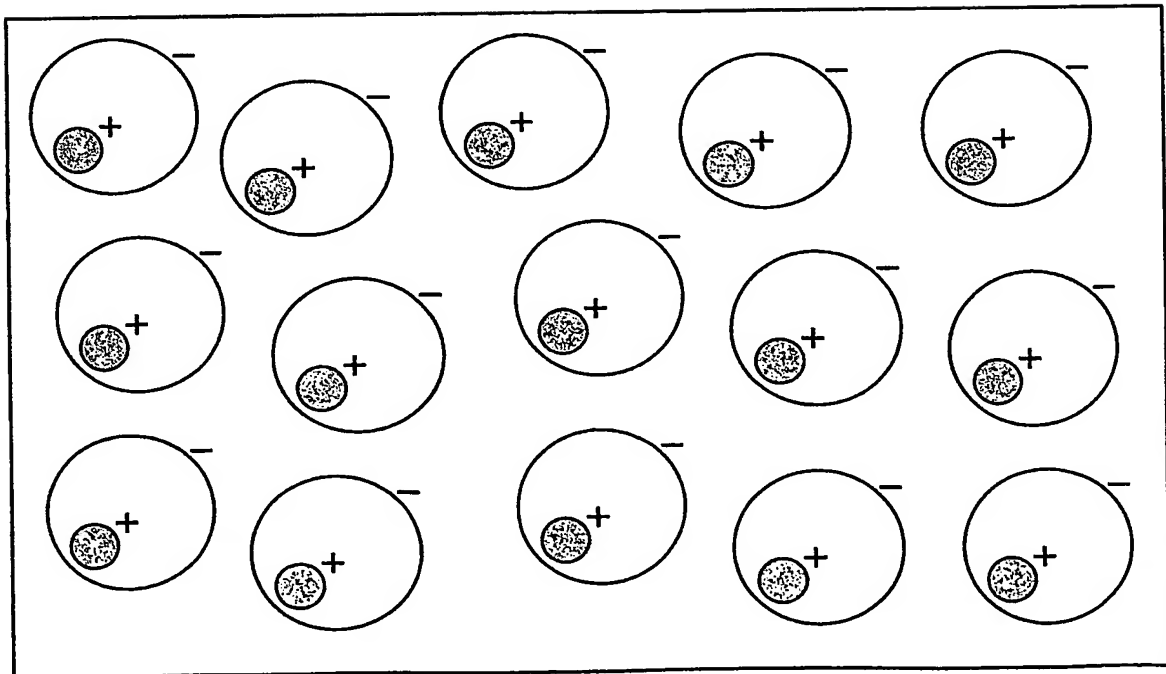
【図 2】



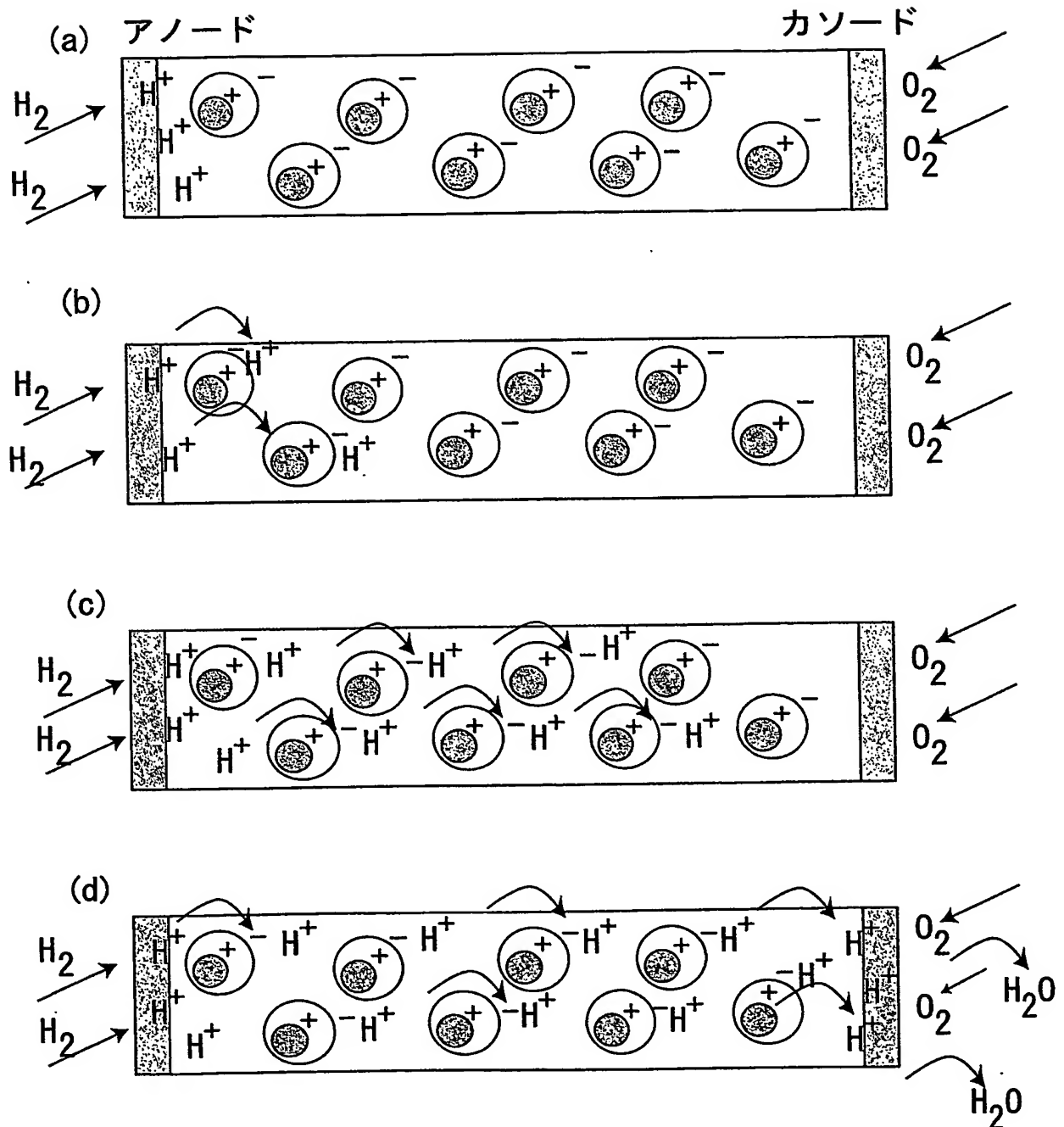
【図 3】

(a) Na@C_{60} 

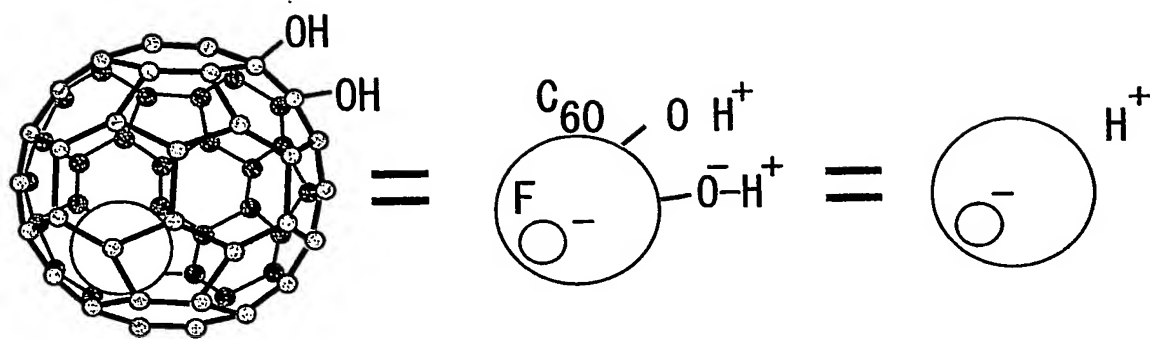
(b) 電解質膜



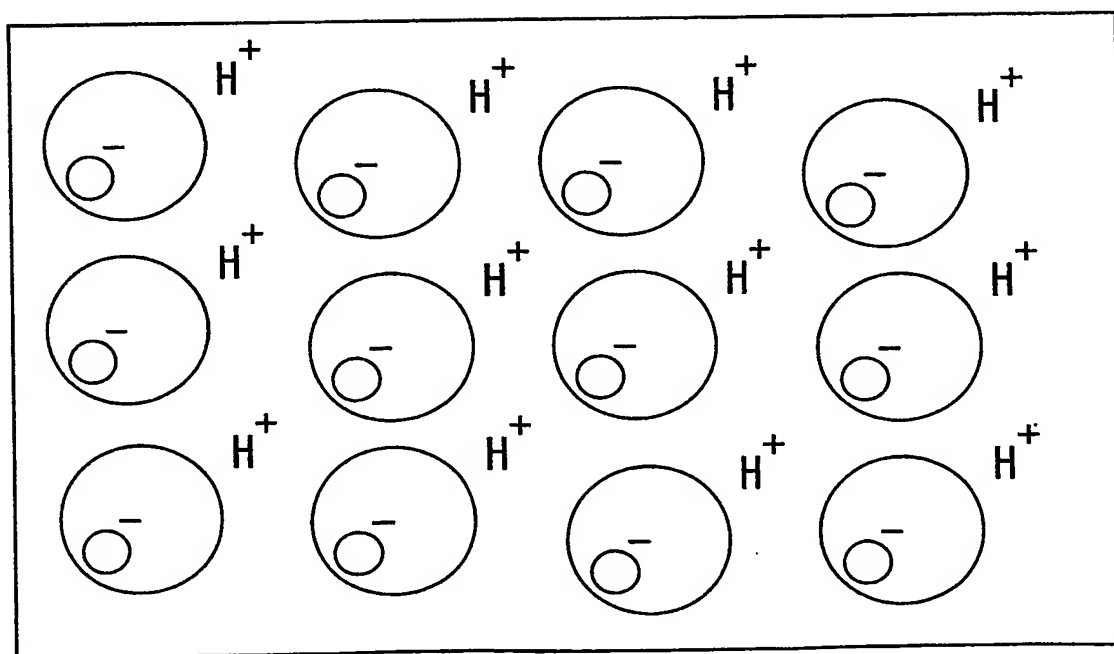
【図 4】



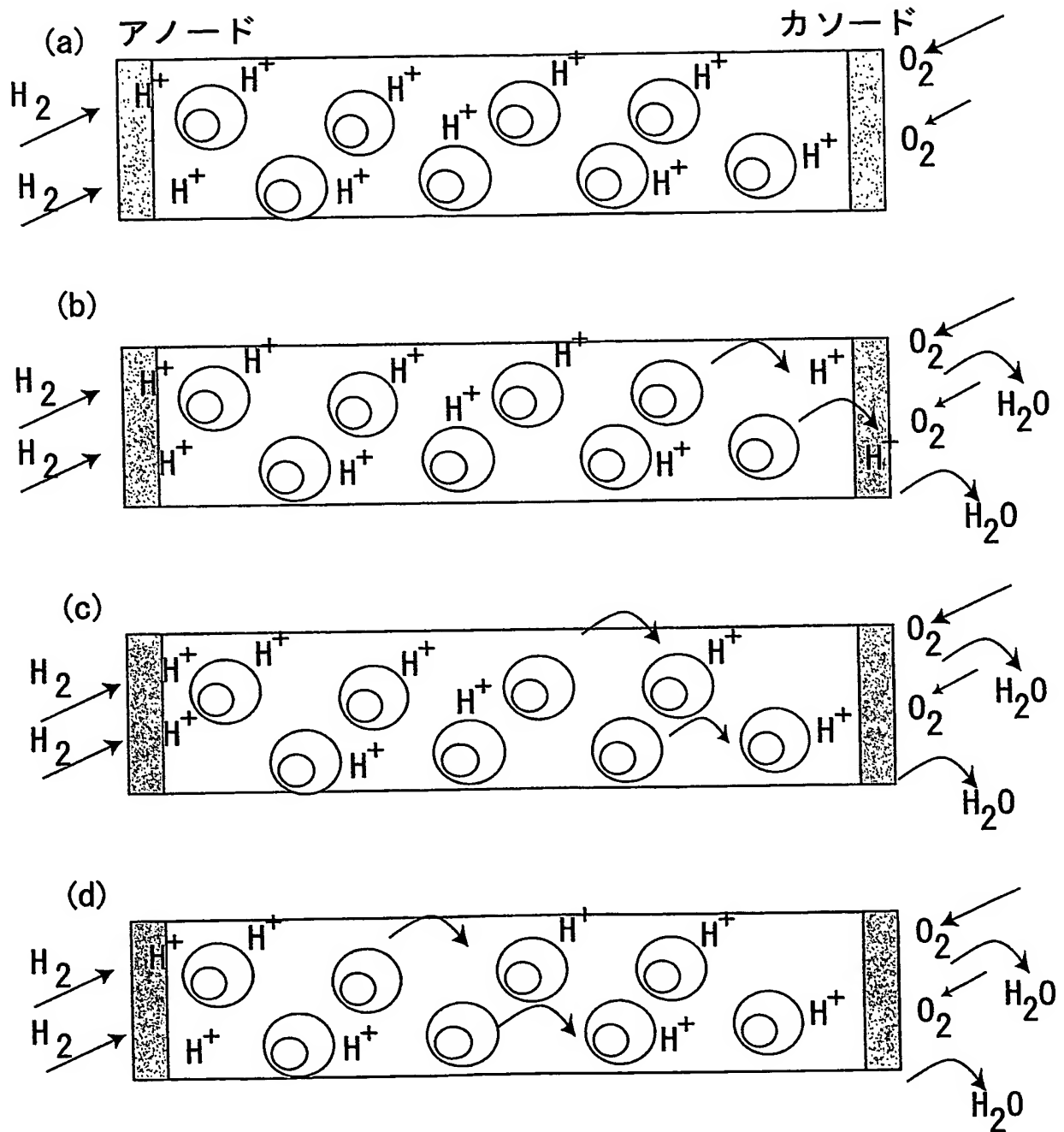
【図 5】

(a) $F@C_{60}(OH)_2$ 

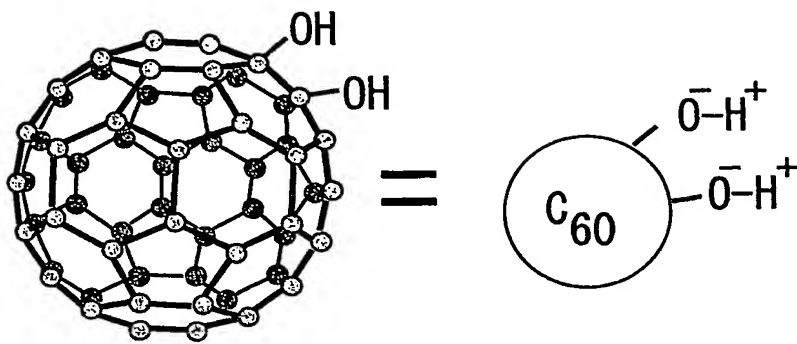
(b) 電解質膜



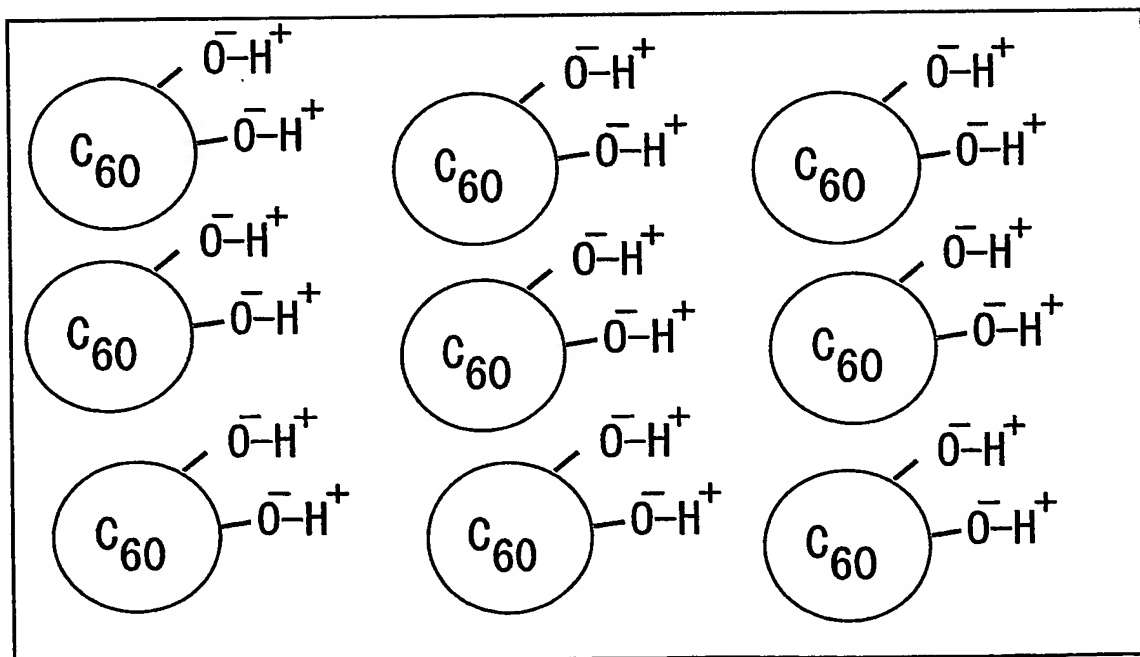
【図 6】



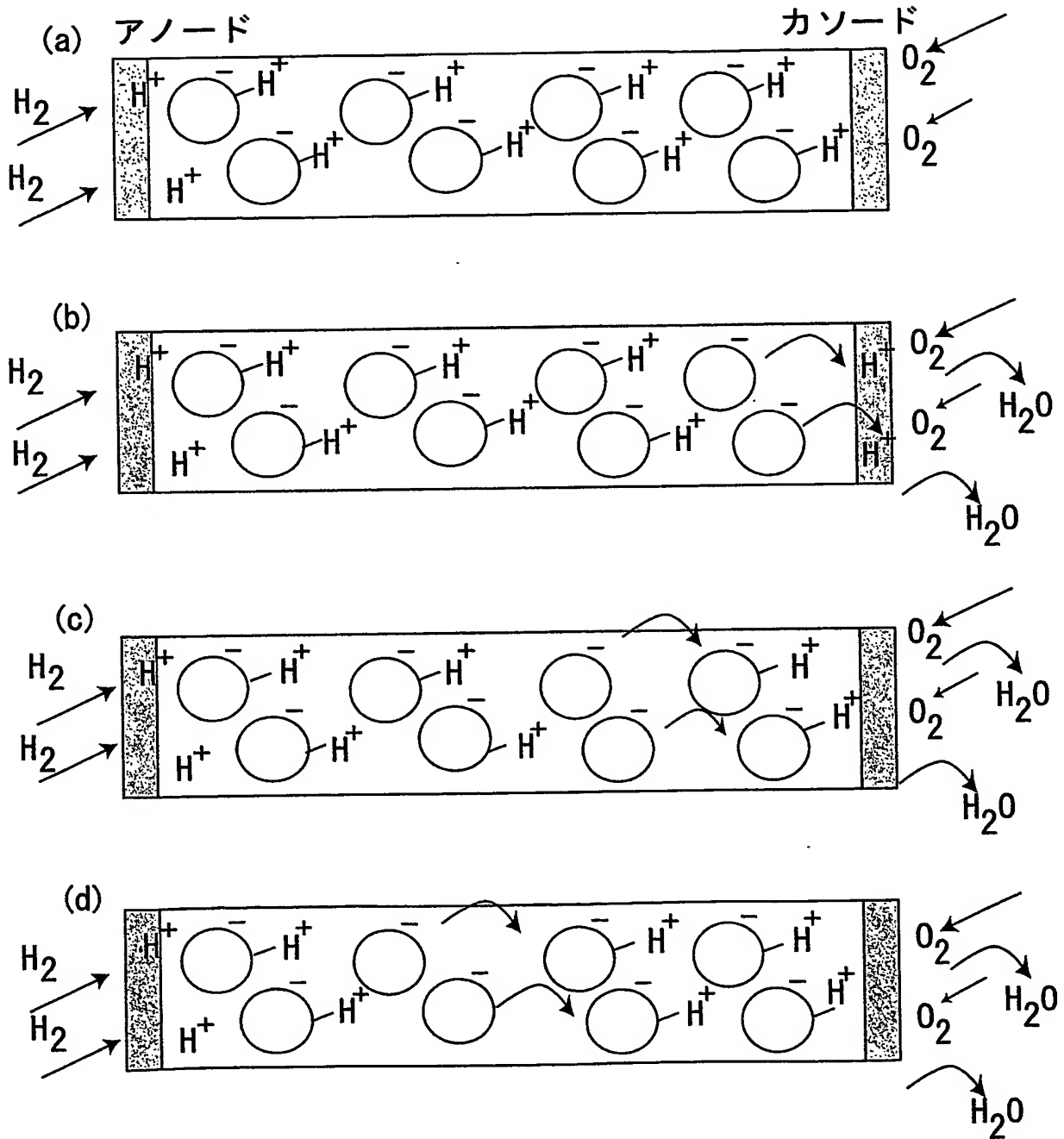
【図 7】

(a) $C_{60}(OH)_2$ 

(b) 電解質膜

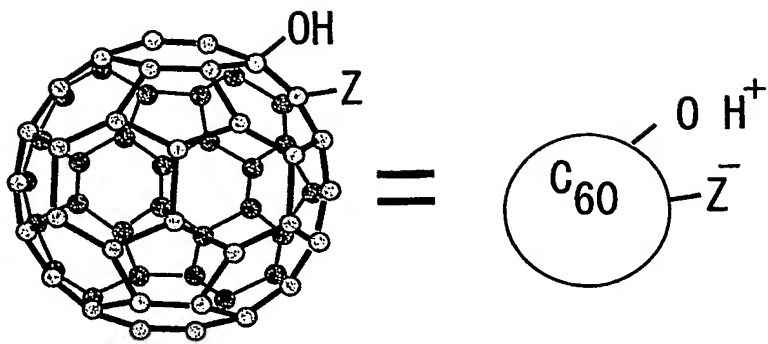


【図 8】

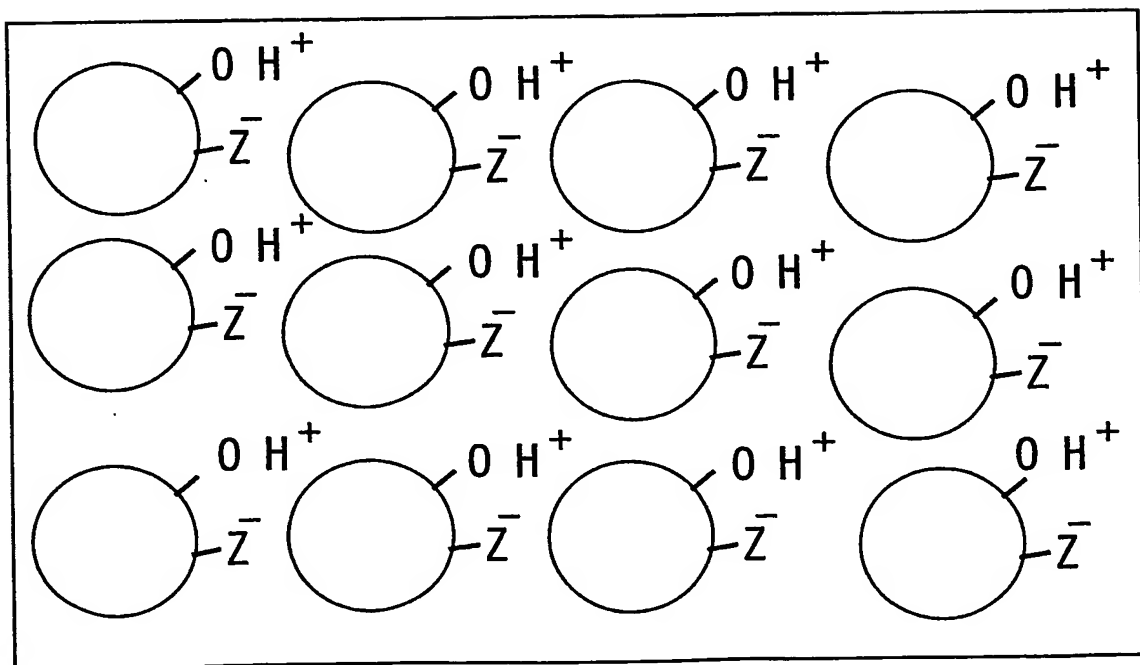


【図 9】

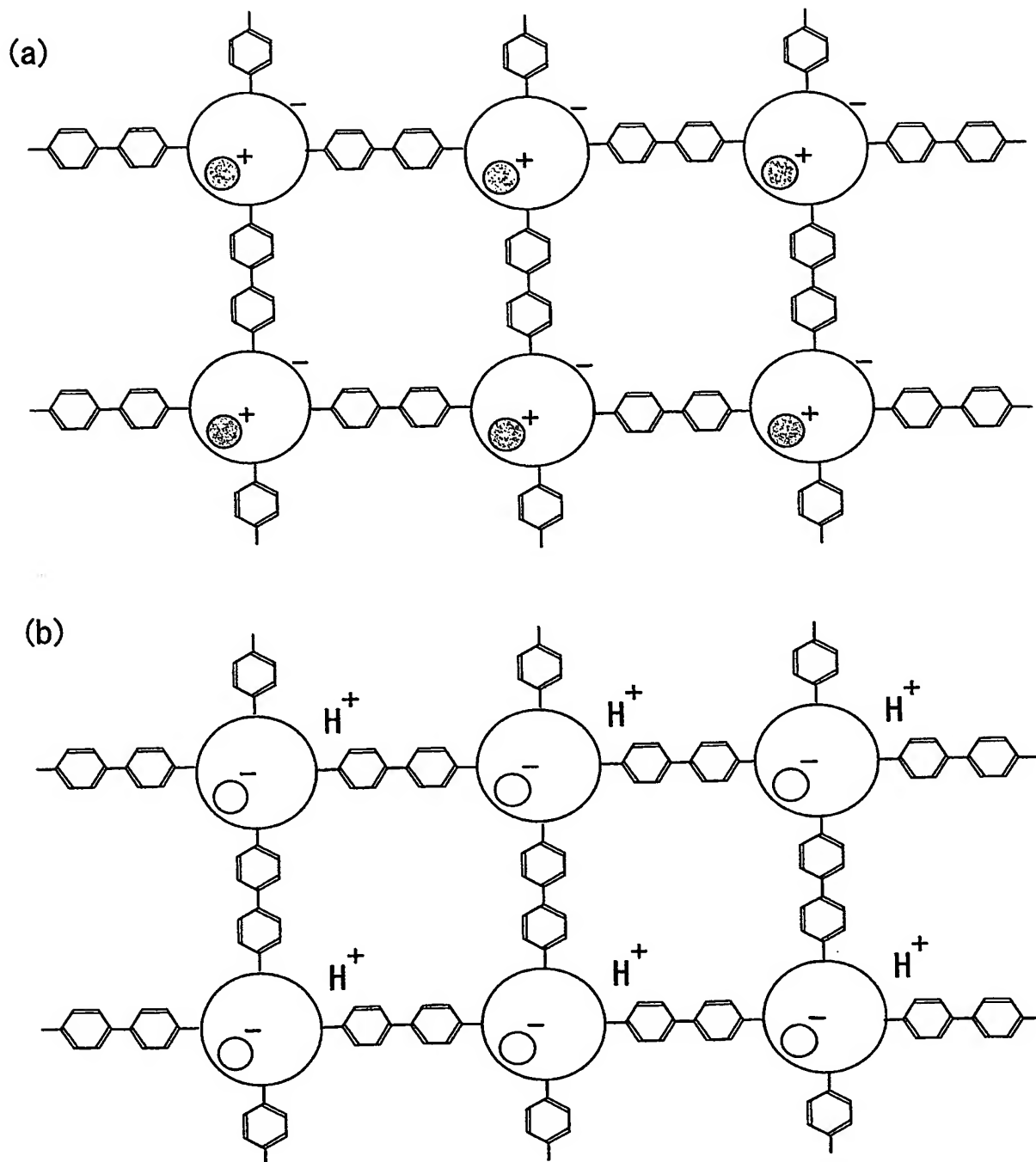
(a) $C_{60}(OH)Z$



(b) 電解質膜

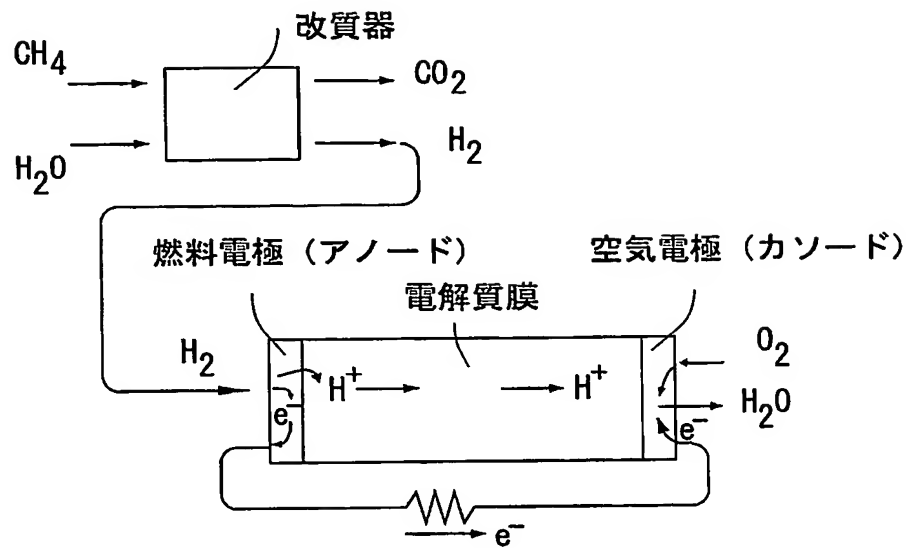


【図 10】

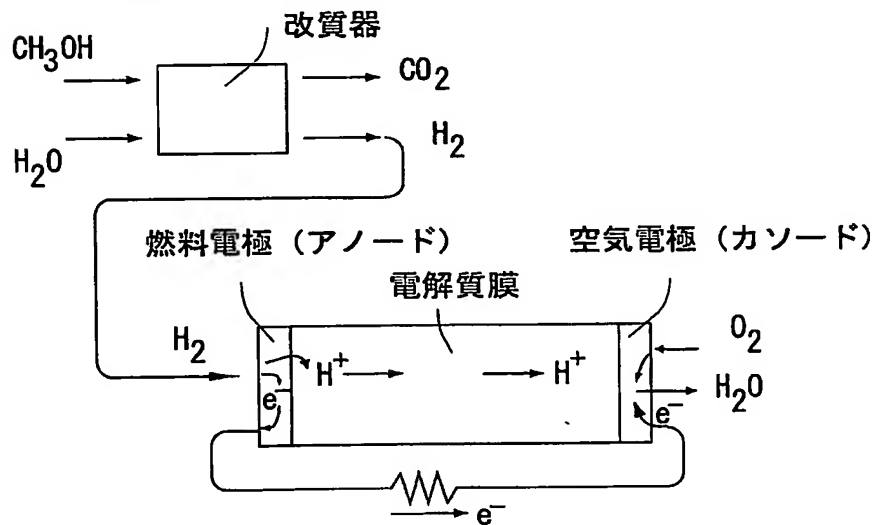


【図 11】

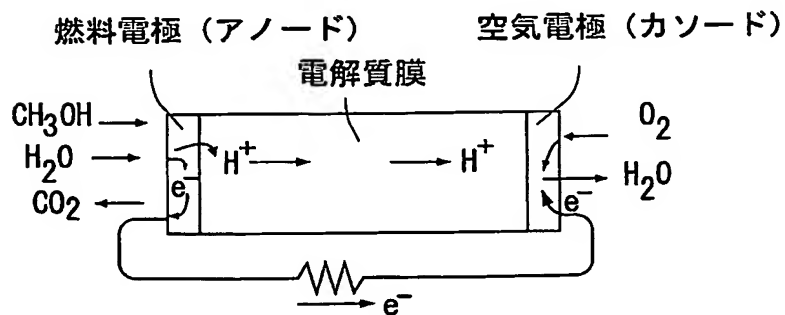
(a) 改質メタン型



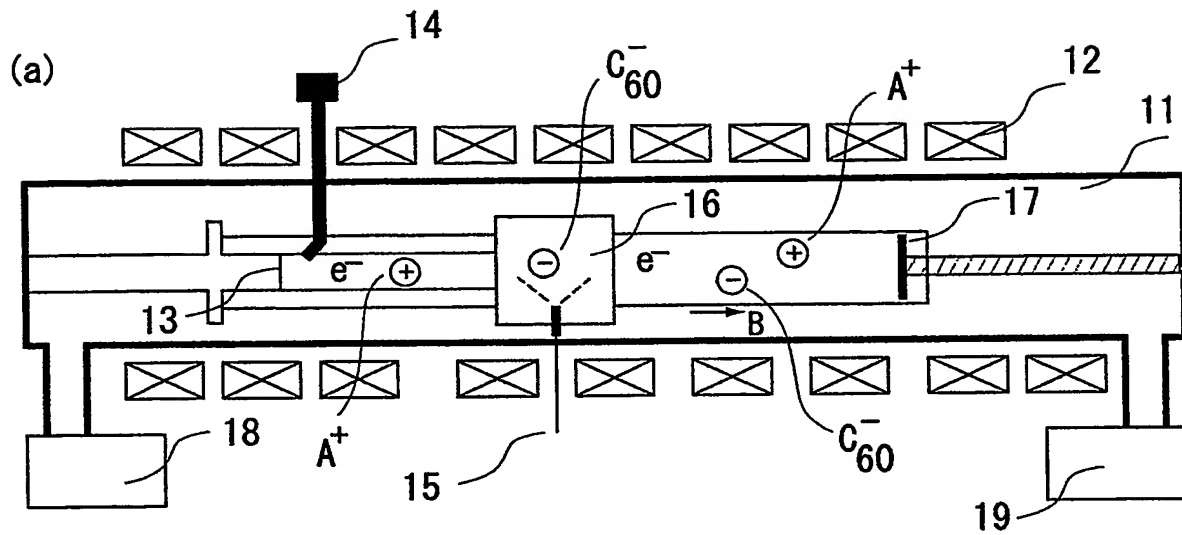
(b) 改質メタノール型



(c) ダイレクトメタノール型



【图 12】



【書類名】要約書**【要約】**

【課題】 固体高分子型燃料電池において、燃料電極と空気電極間でプロトンを伝導する電解質膜の材料としては、従来、 C_{60} などの空のフラーレンをプロトン解離性基で化学修飾した材料が使用されていたが、プロトン伝導率が低いため電池の内部抵抗が大きくなり、大電流を取り出すと起電力が低くなるという問題があった。

【解決手段】 電解質膜として、電気陰性度が3以上の原子を内包したフラーレンをプロトン解離性基で化学修飾した材料、あるいは、電気陰性度が1以下の原子を内包したフラーレンからなる材料を使用することにした。空のフラーレンをプロトン解離性基で化学修飾した材料にくらべ、プロトン伝導率が高くなることから、燃料電池の内部抵抗低減に効果がある。

【選択図】

図 3

特願 2003-367820

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[502344178]

1. 変更年月日

2002年 9月20日

[変更理由]

新規登録

住 所

宮城県仙台市青葉区南吉成六丁目6番地の3

氏 名

株式会社イデアルスター